

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 55-025456
(43)Date of publication of application : 23.02.1980

(51)Int.CI. C09K 3/00
A01N 25/18
A61K 45/00
A61L 9/01
C05G 3/00

(21)Application number : 53-098444 (71)Applicant : RES INST FOR PROD DEV
(22)Date of filing : 11.08.1978 (72)Inventor : SATO TORU
KURODA JUNKO
KANEKIYO YASUHIRO

(54) SLOW RELEASING BASE

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare a non-toxic slow-releasing base, useful for the control of the releasing rate of perfumery, pesticide, medicine, fertilizer, etc., by using the inner skin of oranges, etc. as raw materials.

CONSTITUTION: Inner skin of oranges, etc. discharged from a canning plant, juice plant, etc. of orange, etc., is treated with an acid, and further treated with an alkali to obtain a solution of the objective composition containing pectic acid as an effective component. The composition is added with a surface active agent or an emulsifier, if necessary.

EFFECT: Effective utilization of industrial waste.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑯ 日本国特許庁 (JP)
⑰ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭55—25456

⑤Int. Cl.³
C 09 K 3/00
A 01 N 25/18
A 61 K 45/00
A 61 L 9/01
C 05 G 3/00

識別記号
1 0 3

府内整理番号
7229—4H
7132—4H
7432—4C
7445—4C
6516—4H

⑬公開 昭和55年(1980)2月23日
発明の数 1
審査請求 有

(全 10 頁)

④徐放性基材

②特 願 昭53—98444
②出 願 昭53(1978)8月11日
②發明者 佐藤透
四条畷市大字岡山222の13
②發明者 黒田純子

京都市伏見区東奉行町1
②發明者 金清保宏
京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬
場町1 日本電池株式会社内
②出願人 財団法人生産開発科学研究所
京都市左京区下鴨森本町15番地

明細書

1. 発明の名称

徐放性基材

2. 特許請求の範囲

(1) かんきつ類の内皮を酸処理した後更にアルカリ処理して溶解する、ベクチン酸を有効成分として含む、香料、農薬、医薬、肥料等の作用物質用徐放性基材。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、香料、農薬、医薬、肥料等の作用物質用徐放性基材に関するものである。

香料、農薬、医薬、肥料等の作用物質の使用にあたり、何らの工夫を施すことなく、これを単発的に使用する場合、その作用物質の濃度は一時的に高くなるがその後急速に消失してしまい、作用を与えるとする対象に、作用物質による持続的な効果を期待することができなくなる。そればかりか、初期には、作用物質の濃度が高すぎて、作用

を与えるとする対象に悪影響を与えることとなったり、後には、作用物質の濃度が低すぎて、作用を与えるとする対象に何らの効果も与えることのない、無駄な作用物質を放出させることとなったりした。

本発明者は、上記した問題に鑑み、香料その他の作用物質を、長期間にわたり徐々に放出するとのできる手段を研究の結果、かんきつ類の内皮を酸処理した後更にアルカリ処理して溶解する、ベクチン酸を有効成分として含む、香料その他の作用物質用徐放性基材に到達したものである。

本発明に係る徐放性基剤を用いて、香料その他の作用物質の徐放化をはかるためには、先ず徐放性基剤に香料その他の作用物質を保持させて、徐放体をつくり、この徐放体を大気・水中その他の適当な状態下に置くことが必要であるが、ここにおいて、徐放体は、次のようにしてつくることができる。

即ち、

①. かんきつ類の内皮を酸処理した後更にアルカリ処理して溶解するベクチン酸アルカリ金属塩を適當な濃度の水溶液となし、この水溶液に、作用物質を均一に分散又は溶解させた状態で保持する方法。

②. ①と同様にして、ベクチン酸アルカリ金属塩の水溶液に作用物質を均一に分散又は溶解させた後、これを多価金属塩でゲル化して、ゲル化物中に作用物質を保持する方法。

③. ②と同様にして、ゲル化物中に作用物質を保持させた後、このゲル化物を乾燥して、ゲル化物からの水等、作用物質以外の流出をはかり、作用物質を保持した多孔体とする方法。

④. かんきつ類の内皮を酸処理した後更にアルカリ処理して溶解するベクチン酸アルカリ金属塩を適當な濃度の水溶液とした後、これを多価金属塩でゲル化し、更に乾燥して多孔体となし、次いでこの多孔体の連続気泡中に作用物質を含浸せしめる方法。

から、望ましくは、できるだけ除去する。

ベクチン酸アルカリ金属塩の水溶液を最も純粹な形で得るには、上記した、ベクチン酸アルカリ金属塩を含有するアルカリ性の水溶液に、低級アルコールを添加し、これによつて水溶液中に沈降するベクチン酸アルカリ金属塩を分離し、これにあらためて水を加えて水溶液とすればよい。

かんきつ類の内皮を酸処理した後更にアルカリ処理して溶解するベクチン酸アルカリ金属塩と、関係の深い物質としては、かんきつ類の果皮等を酸抽出して得られる市販のベクチンがあり、この物質は弱いながらもゲル化能を有する点で、前記ベクチン酸アルカリ金属塩と類似するよう見られる。しかしながら、前記市販のベクチンは、これを水溶液として作用物質と混和しても、作用物質の徐放能力を殆んど有せず、この点は、市販のベクチンをアルカリ処理しベクチン中のメトキシ基を加水分解させて得たものを用いても同じである。

⑤. かんきつ類の内皮を酸処理した後更にアルカリ処理して溶解するベクチン酸アルカリ金属塩を適當な濃度の水溶液とした後、これを多価金属塩でゲル化し、更に乾燥してフィルム状の多孔体となし、次いでこの多孔体で、作用物質を被覆する方法。

である。

上記①～⑤の徐放体の製法においては、いずれも、かんきつ類の内皮を酸処理した後更にアルカリ処理して溶解するベクチン酸アルカリ金属塩を水溶液にすることとしているが、実際には、かんきつ類の内皮を酸性の水溶液で処理し、引き続きこれをアルカリ溶液にして処理すれば、ベクチン酸アルカリ金属塩を単離しなくとも、そのアルカリ性水溶液が得られるので、これを中和して用いればよい。

もつとも、ベクチン酸アルカリ金属塩以外の物質は、特に②～⑤の方法によつて徐放体を得る際には、ゲル化物や多孔体中に混入することとなる

かんきつ類の内皮を pH 1～3 の水溶液で処理すると、まず内皮がほぐれたように膨潤してくるがこれを、アルカリで pH 10.5～12.5 にして攪拌すると、更に内皮がほぐれて溶解し、液体の粘稠度が極端に高くなつていくのが観察される。

このようを点からして、本発明においては、酸処理後のアルカリ処理の過程で、加水分解されつかんきつ類から抽出されたものが重要となるがこれは酸には溶けない非常に分子量の高いベクチン化合物かプロトベクチンと呼ばれる、ベクチン質がセルロースと結合したものと考えられる。

酸処理は、pH 1～3 でおこなうことが望ましく pH が 3 より大きい場合には内皮が充分にほぐれず、後にアルカリ処理しても内皮の不溶部分が多くなり、一方 pH が 1 より小さい場合には、条件が強すぎて分解を起す場合がある。また、アルカリ処理は pH 10.5～12.5 でおこなうことが望ましく、pH が 10.5 より小さい場合には、内皮が適当に溶解せず、一方 pH が 12.5 より大きい場合には

分子量の低下が起る。

徐放体中に含まれる香料、その他の作用物質は通常の条件で大気中に揮発又は昇華する物質であるか、水分を介して徐放体外部に拡散する物質であるのを原則とする。前者の揮発又は昇華する作用物質の例としては、リモネン、グラニオール、カプロン酸アリル、アニスアルデヒド、グラニルアセテート、シトロネラール等の液体香料；メントール、桂皮酸メチル等の固体香料；ECP剤（ジエチル-2,4-ジクロロフェニルチオフオスフエート）、EDB剤（二臭化エチレン）、クロロピクリン等の殺虫剤；亜硝酸トリメチルスルホニウム、亜硝酸ジイソプロピルアンモニウム、シクロヘキシルアミン炭酸塩等の活性性防錆剤；等があり、後者の水分を介して拡散する作用物質の例としては、硫酸アンモニウム、塩化カリ、硫酸カリ、尿素類等の肥料；イソブロチオラン剤、カルベンダゾール剤等の殺菌剤；ビーエー剤〔6-(N-ベンジル)アミノブリン〕、リラボン剤〔N,N,N-

トリメチル-1-メチル-3-(2,6,6-トリメチル-2-シクロヘキシン-1-イル)-2-ブロベニルアンモニウム〕、ジベレリン等の植物成長調整剤；アラクロール剤、クロメトキシニル剤等のような除草剤；等がある。

この他、作用物質として抗生素、座薬等の医薬を採用する場合が考えられる。この場合は、医薬の適用箇所を考慮し、その適用箇所における通常の条件で作用物質である医薬が徐放体から放出されるようにすればよい。

徐放基材への作用物質の物理的な保持様様は、①の製法による徐放体の場合は、ベクチン酸アルカリ金属塩の高分子鎖で作用物質がとり囲まれる；②の製法による徐放体の場合は、ゲル化物中に作用物質が入り込む；③及び④の製法による徐放体の場合は、多孔体の多孔中に作用物質が入り込む；という様に異なるが、これら徐放体が、総じて頗著な徐放能力を発揮するのは、このような物理的な保持構造のみによるのではなく、徐放性基

材がかんきつ類の内皮を酸処理した後更にアルカリ処理して溶解するベクチン酸を化学成分としているという点に、より多く帰因するものといえる。

徐放体の製法にあたつては、徐放性基材に作用物質を均一に保持させることが必要であり、また作用物質の保持量も余り多くならないようになると必要であるが、これらは、徐放性基材と作用物質とを充分に接觸させ、徐放性基材の徐放能力を発揮させるために必要とされるからである。

従つて、徐放体の製造に際しては、その工程中の適当な段階で、親水性物質である徐放性基材又はその出発物質に作用物質を均一に混和等できるように、作用物質に場合によつては界面活性剤や乳化剤を併用する。

作用物質の徐放性基剤に対する使用量は、作用物質の種類や、その作用物質を含む徐放体の使用態様等によつて定めるべきものであるので、一概にいえない。しかしながら、前述したように作用物質が徐放体中に過大に含まれていると、徐放体

が初期の段階では作用物質を徐放しないこととなる。

このような観点から、①及び②の方法によつて徐放体を得る場合には、ベクチン酸アルカリ金属塩の水溶液に対し、その20重量%以下に相当する作用物質を加える。この点、③及び④の方法によつて得た徐放体においては、作用物質の量が徐放性基材によつて形成される多孔体の構造で規制されることとなり、ここで規制される範囲内の作用物質の量であれば、徐放体の徐放能力は生かされるから、①及び②の方法における場合とは異り徐放能力の観点から、作用物質の量を規制する必要はない。また、⑤の方法による徐放体を得る場合には、①及び②の方法による場合とは異なる事情によつて、任意に作用物質の量を包含できることとなるが、⑤の方法によつて得た徐放体から作用物質が放出される際には、必ず徐放性基材によつて形成される多孔体を通過することとなるから③及び④の方法によつて得た徐放体と同様に、徐

共に徐放体中に保持される前記グリセリン等の物質が多い程、作用物質の徐放速度は遅くなる。

放能力の観点から作用物質の量を規制する必要はない。

①の方法において、ベクチン酸アルカリ金属塩の水溶液の濃度は、1～20重量%の範囲が適当である。この濃度が1重量%より低い場合には、作用物質の徐放を期待し得ず、逆に濃度が20重量%より高い場合には、粘度が大きくなりすぎて作用物質を混和すること自体ができなくなる。

②～⑤の方法においては、ベクチン酸アルカリ金属塩の水溶液の濃度は、①の方法における場合よりも更に低濃度であつてもよく、ゲル化物あるいは多孔体が得られれば問題はない。

徐放体からの作用物質の徐放速度を調節する手段は、次の通りである。

即ち、①～⑤の方法によつて得た徐放体に共通する、徐放速度の調節手段としては、作用物質をグリセリン、ポリエチレン glycole、界面活性剤等と混和した状態で徐放体中に保持せしめる方法を掲げることができる。この場合、作用物質と

尚、②の徐放体の製造に際しては、ベクチン酸アルカリ金属塩の水溶液に、その0.1～5重量%に相当する多価金属塩を作用させるわけであるがこの際、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、鉄等の多価金属塩の量が多いと、ゲル化物の生成後も、そのゲル化物に離水が自然に生じ、この離水現象と共にゲル化物から作用物質が滲出する。このような離水現象は、徐放体を他の物質によつて密封し保存する間にも生じ、不都合となるので徐放体を保存する場合には、ゲル化に必要最少限の多価金属塩を作用させ、徐放体の使用時にあらためて多価金属塩を作用させ、前記離水現象を作用物質の徐放速度の調整に逆に利用するとよい。離水現象は、このように多価金属塩の量を調節することによつて防止し得るが、多価金属塩の量が多い場合にも、ベクチン酸アルカリ金属塩の水溶液中に、前述した、グリセリン、ポリエチレ

ングリコール、界面活性剤等を加え、他の適当な物質でゲル化物を密封しておけば、ゲル化物の離水現象を防止することが可能である。ゲル化物の離水現象を防止する別の手段として、ベクチン酸アルカリ金属塩の水溶液にパルプ等のセルロース性物質を混ぜ、これをゲル化させてゲル化物とする方法も、また可能である。

③～⑤の方法によつて得た徐放体における作用物質の徐放速度は、徐放性基剤により形成される多孔体の孔径に大きな影響をうける。従つて③～⑤の方法によつて得た徐放体にあつては、徐放体の製造時に、徐放性基剤により形成される多孔体の孔径を次のようにして調節し、所望の徐放速度を有する徐放体とする。

即ち、多孔体は；ベクチン酸アルカリ金属塩の水溶液を成形容器に流し込み、ついでこの液に多価金属塩の水溶液を作用させてゲル化し、その後乾燥することにより形成するが、この際、多孔体の孔径は、ベクチン酸アルカリ金属塩の濃度を高

くする程、また、ゲル化物の厚みを厚くする程、更には、乾燥温度を高くする程小さくなるから、徐放速度の小さな徐放体を得たい場合には、前記条件を厳しくとり、孔径を小さくすればよい。孔径を大きくする場合には前記条件を逆に設定し、更に大きくする場合にはベクチン酸アルカリ金属塩の水溶液にパルプ等のセルロース性物質を加えた上でゲル化・乾燥して多孔体とする。

尚、②及び③の方法においては、作用物質が無機質肥料であると、ベクチン酸アルカリ金属塩の水溶液がゲル化しない場合も起る。このような場合には、無機質肥料の水溶液をパルプ、無機粉体等に含浸させた上でこれをベクチン酸アルカリ金属塩の水溶液に添加し、ゲル化させるとよい。

④及び⑤の方法によつて徐放体を得る際には、徐放体中に、作用物質以外の液体を適宜選択して包含させることができるのであるから、この液体に水、や低級アルコール等の低沸点溶剤類を採択すれば、これら溶剤類の揮発を媒介として、作用物質を上

り速く大気中に徐放させることができる。

尚、④の方法にあつて、疎水性の作用物質を多孔体中に含浸させる場合には、多孔体中に残存している水分を一旦有機溶剤で置換し、その後作用物質単独か又は作用物質を有機溶剤で稀釈したものを多孔体に含浸させるという方法が効果的な場合がある。このようの場合の有機溶剤としても低級アルコール類は有効である。

①～⑤の方法によつて得られる徐放体は、種々の使用態様をとることができると、その特徴的な使用態様につき簡単に例示すると次の通りである。

先ず、①及び②の方法で得られる徐放体は、比較的多量の水分を作用物質とともに包含しているから、作用物質として例えば水溶性の肥料を選択採用した徐放体となし、これを地上又は地中に施工してやれば、土壤に水分がなくても作用物質である肥料を徐放することができる。

①及び②の方法で得られる徐放体に比較すると③及び④の方法で得られる徐放体は、水分含量は

低いが、これが却つて徐放体の体积を小さなものとするから、この利点を利用すれば③及び④の方法で得られる徐放体を有利に使用することができる。例えば、湿地帯等に施肥する場合には、前述の徐放体を使用するよりも、水溶性の肥料を③及び④の方法によつて包含せしめた徐放体を使用する方が、運搬作業や施肥の作業に便利である。尚③及び④の方法においては、ゲル化物の段階や、多孔体の段階でこれを粉碎し、粉状の徐放体を得ることができるから、場合に応じて採用すると効果的である。

⑤の方法で得られる徐放体は、①～④の方法で得られる徐放体と異り、徐放体自体が作用物質の貯蔵庫を兼ねている。従つて、この徐放体の特徴は、長期にわたつて作用物質の変質を防止し、且つその徐放・供給をなしうるという点にある。

以上説明した通りの本発明によれば、天然物を素材とし、毒性の心配がなく香料、農薬、医薬、肥料等の作用物質の放出速度が調整された徐放体

を容易に提供できる。また、かんきつ類の内皮は国内において柑柑の罐詰、果汁工場から大量に排出されているものであり、従つて、その有効な利用法としても産業的価値は極めて大きいものである。

以下、本発明を実施例、比較例等によつて更に説明する。

実施例 1

温州みかんの内皮を水洗したもの 300g に、1000g の水を加えた後 1.2N の塩酸を加えて pH 2.5 の液を得た。次いでこの液を、2 時間プロペラ搅拌し、内皮をほぐしてやわらかくした後、3N の苛性ソーダを加えて、pH 11.0 に調節した。この液を 5 時間搅拌し、内皮のほとんどを溶解させた後、3.5 メッシュのふるいにかけて前記溶液から不溶部分を除去し、その後このアルカリ溶液 1000g に 1000g のメタノールを加えて搅拌し、生成したゲル状の沈澱物を汎取した。ここで得た汎取物を、40℃で 5 時間熱風乾燥し、含水

率 10% のベクチン酸ソーダ 6.2% を得た。該ベクチン酸ソーダの 6 重量 % 水溶液 100g を調製しこれに香料としてグラニオール（半井化学染品株式会社製）5g、界面活性剤としてエマルゲン 930（花王石鹼株式会社製）1g を夫々加え、よく搅拌した後直径 70mm の 200cc ピーカーに移し香料が安定に分散したペースト状物質を得た。このペースト状物から水分の蒸発速度及び香料の放出濃度の経時変化は、表 1 に示す通りであつた。

比較例 1-1

水 100g にグラニオール（半井化学染品株式会社製）5g、エマルゲン 930 を 1g 加え実施例 1 と同様の試験をおこなつた結果は、表 1 に示す通りであつた。

比較例 1-2

実施例 1 のベクチン酸ソーダのかわりに市販の LM（ローメトキシル）ベクチン（コベンハーゲンベクチン社製）を用い、実施例 1 と同様の試験をおこなつた結果は、表 1 に示す通りであつた。

特開 昭55-25456(6)

比較例 1-3

実施例1のベクチン酸ソーダのかわりにアルギン酸ソーダ(半井化学薬品株式会社製)を用い、実施例1と同様の試験を行つた結果は、表1に示す通りであつた。

表 1

	徐放体組成				放出試験結果	
	高分子化合物(g)	水(g)	界面活性剤(g)	グラニオール(g)	全重量(g)	注1 グラニオール(ppm)
実施例 1	ベクチン酸ソーダ 4.0	96	1.0	5	1日後 98	6
					7 " 85	5
					30 " 60	2
比較例 1-1	—	100	1.0	5	1日後 91	20
					7 " 62	1
					30 " 12	0.1
1-2	LMベクチン 4.0	96	1.0	5	1日後 92	1.8
					7 " 72	1.5
					30 " 24	0.2
1-3	アルギン酸ソーダ 4.0	96	1.0	5	1日後 95	1.5
					7 " 75	1.5
					30 " 31	0.2

実施例1と同様の試験をおこなつた結果は、表2に示す通りであつた。

比較例 2

実施例2のベクチン酸ソーダを加えない系で実施例1と同様の試験をおこなつた結果は、表2に示す通りであつた。

表 2

	徐放体組成					放出試験結果	
	水(g)	ベクチン酸ソーダ(g)	パルプ(g)	界面活性剤(g)	リモネン(g)	全重量(g)	リモネン(ppm)
実施例 2	97	3	3	1.0	5	1日後 95	9
						7 " 82	6
						30 " 55	3
比較例 2	97	—	3	1.0	5	1日後 92	2.8
						7 " 60	2
						30 " 16	0.2

注1 グラニオールの濃度は200ccビーカーに入つたものをビーカーごと2ℓの空いたビーカーに入れ上をアルミホイルで密閉し20℃1時間経過した後充満するガスを注射器で3cc抜きとりガスクロマトグラフィで定量した。

ガスクロ 島津製作所製 GC-6A FID

カラム ガラスカラム 2m OV-17
2ℓ クロムソープ カラム温度 200℃
インジェクション温度 230℃
N₂圧 0.8kg/cm² H₂圧 0.4kg/cm²
Air圧 0.4kg/cm²

実施例 2

実施例1と同様にして得られたベクチン酸ソーダの3ℓ水溶液100gを作り、界面活性剤としてエマルゲン930を1g、香料としてリモネン(半井化学薬品株式会社製)5gを加えよく混合した後、粉末パルプ(大王製紙株式会社製 NBKPD)3gを加え直徑70mmの200ccビーカーに入れ

実施例 3

実施例1で得られるベクチン酸ソーダの4ℓ水溶液に防腐剤に用いられているレゾルシン(半井化学薬品株式会社製)2gを加え、攪拌混合後更にパルプ粉末(大王製紙株式会社製)2gを加えよく攪拌した後含水率10%まで乾燥してその乾燥物を200ccの水の入つたビーカーに2分間入れて抽出されたレゾルシンをUVスペクトルで調べた。再度含水率10%まで乾燥させて上記の操作をくり返し、夫々レゾルシンの抽出量の変化を調べた結果は、表3に示す通りであつた。

比較例 3-1

実施例3のベクチン酸ソーダを用いない系で実施例3と同様の試験を行つた結果は、表3に示す通りであつた。

比較例 3-2

実施例3のベクチン酸ソーダのかわりに市販のLMベクチンを用い、実施例3と同様の試験を行つた結果は、表3に示す通りであつた。

表 3

	徐放体組成				抽出量(レゾルシン)注2(g)			
	水 (g)	高分子 化合物 (g)	レゾルシン (g)	パルプ 粉末 (g)	1 回目	2 回目	3 回目	4 回目
実施例 3	96 ベクチン酸 ソーダ 4.0		2	2	0.7	0.3	0.2	0.1
比較例 3-1	100 ——		2	2	1.9	0.05	0.01	—
3-2	96 市販 LM-ベクチン 4.0		2	2	1.8	0.1	0.03	—

注2 抽出量はUVスペクトルでレゾルシンの濃度を決定した。

UVスペクトルは島津自記紫外分光光度計 SV50A を用いた。

抽出に用いた水は合計 $200\text{cc} \times 4\text{回} = 800\text{cc}$ であった。

表 4

各 組 成 物	放出試験結果				注3 6-メントール (ppm)
	水 (g)	ベクチン酸 ソーダ (g)	6-メントール グリセリン (g)	パルプ 粉末 (g)	
実施例 4	96	4	3	—	1日後 91 16 7 78 8 30 53 4
5	96	4	3	5	—
6	96	4	3	—	5 1 98 9 7 82 5 30 61 3
7	96	4	3	5	—
比較例 4	96	4	3	—	— 1 99 9 7 84 5 30 66 3
7	96	4	3	5	— 1 99 9 7 84 5 30 66 3
					1日後 91 30 7 67 2 30 17 0.5 50 12 1 4 92 1 7 71 1 50 23 0.2
					— 5 5 — 4 4 — 3 3
					— 5 5 — 4 4 — 3 3
					— 5 5 — 4 4 — 3 3
					— 5 5 — 4 4 — 3 3

注3 6-メントールの放出量は実施例1と同様の方法で、ガスクロで調べた。

実施例 4

実施例1と同様の方法でベクチン酸ソーダの4%水溶液100gを作り、香料として6-メントール(半井化学薬品株式会社製)3gを加え、ついでよく搅拌した後直径100mmのシャーレに入れ10%塩化カルシウム水溶液1gを毎吹きで吹きつけゲル化させた。その後、重量変化及び放出濃度を実施例1と同様にして測定した結果は、表4に示す通りである。

実施例 5~7

実施例4と同様の方法で作つた、6-メントールの分散液にグリセリン、可塑剤又はパルプを混合搅拌した後、実施例4と同様の方法でゲル化させたものの重量変化及び放出濃度の測定結果は、それぞれ表4に示す通りである。

比較例 4, 5

実施例4又は5のベクチン酸ソーダのかわりにアルギン酸ソーダを用い、実施例4と同様の試験を行つた結果は、それぞれ表4に示す通りである。

実施例 8

尿素の20重量%水溶液25gに粉末パルプ(大王製紙株式会社製)5gを加えよく混じた後乾燥する。ついで実施例1と同様にして得られるベクチン酸ソーダの4%水溶液100gに、上記の尿素を含む乾燥パルプ1.0gを入れ200ccビーカー内に移し、直ちに10%塩化カルシウムの水溶液1gを吹きつけゲル化した。ゲル化物を乾燥して10%含水率の状態にし実施例3と同様の試験を行つた結果は、表5に示す通りである。

実施例 9

実施例8の尿素のかわりに硫酸アンモニウムを用い同様な試験を行つた結果は、表5に示す通りである。

比較例 8

実施例8のベクチン酸ソーダを加えない系で、実施例8と同様な試験を行つた結果は、表5に示す通りである。

表 5

	徐放体組成		抽出量 注4 (g)					
	水 (g)	ベクチン酸ソーダ (g)	肥料 (g)	ペルメト (g)	1 回目	2 回目	3 回目	4 回目
実施例 8	96	4	尿素 5	5	0.5	0.4	0.3	0.3
9	96	4	硫酸 5	5	1.0	0.5	0.4	0.3
比較例 8	100	—	尿素 5	5	4.8	0.1	—	—

注4 抽出量は抽出水を蒸発乾固して重量測定した。

表 6

	注5 作用物質 (g)	被覆物	放出試験結果	
			注7 全重量 (g)	注6 作用物質濃度 (ppm)
実施例 1.0	カプロン酸アリル 5	PP微孔フィルム	直後 14.2 7日後 13.9 14 , 13.7 30 , 13.5	2 2 1 4 1 1 8
1.1	不織布 テトロン		直後 14.5 7日後 13.8 14 , 13.2 30 , 12.1	2 8 1 4 1 0 6
1.3	ECP剤 1		直後 14.4 7日後 13.6 14 , 13.1 30 , 12.3	3 5 1 9 1 2 8
1.4	EDB剤 1		直後 14.6 7日後 13.7 14 , 13.2 30 , 12.3	3 3 2 1 1 1 6
比較例 1.0	カプロン酸アリル 5	不織布 テトロン	直後 14.6 7日後 12.1 14 , 10.0 30 , 7.2	3 6 5 2 0.2

実施例 10 ~ 14, 比較例 10

実施例4と同様にしてベクチン酸ソーダの4%水溶液100gに香料としてカプロン酸アリル又は農薬としてECP剤又はEDB剤を加え直径5.0mmのシャーレに厚さ5mmになるよう該溶液を注ぎついで10%塩化カルシウム水溶液でゲル化させた。このゲル化物をポリエチルフィルム上に移し、上面を不織布及び微孔シートで被覆した後周辺部を粘着テープで封じ、作用物質が不織布及び微孔シートを通して放出されるようにした。このようにして得られた徐放体の重量変化及び作用物質の放出濃度を測定した結果を表6に示した。

比較例 1.1

実施例1.1のベクチン酸ソーダの代りに市販のLMベクチンを用い、同様の試験を行つた結果は表6に示す通りである。

注5 作用物質はベクチン酸ソーダ水溶液100gに対し添加した量を示している。

注6 作用物質濃度は実施例1と同様の方法でガスクロで調べた。

カラム温度は150°Cで測定した。

注7 直後の全重量中、下面のテトロンフィルム上面の多孔フィルム及び周辺部の粘着テープの重量は約4g、ゲル体の重量は約10gである。

注8 微孔性ポリプロピレンフィルム 商品名ジユラガード2500(ポリプラスチック株式会社製)

注9 不織布 材質 テトロン 商品名 MF-90(日本バイリーン株式会社製)

実施例 1.5

実施例1で得られる該ベクチン酸ソーダの3%水溶液をつくり、これを底面が水平の平型成型器に厚みが4mmになるように流し込み静置した後、

塩化カルシウムの20%水溶液を霧吹きで表面にゲル化が始まるまで噴霧した。全体がゲル化してから5時間経過後、成型器よりゲル化物を出し、50°Cで熱風乾燥を行つた。含水率が約50%位になつてから、90°Cで含水率が10%になるまで更に熱風乾燥した。

このフィルムは厚み0.8mm、引張り強度1.5kg/mmであった。このフィルムは、再び水に浸漬しても膨潤が認められなかつた。このフィルムの60mm×40mmのものを香料として用いられるグリニオール(半井化学薬品株式会社製)の50%メタノール溶液に浸漬しすぐ常温乾燥しメタノールを飛ばした後グリニオールの放出濃度を実施例1と同様の方法で測定した結果は表7に示す通りである。

実施例 16

実施例15で用いられるベクチン酸ソーダ水溶液にベクチン酸ソーダと同量の粉末パルプを混合搅拌後、実施例15と同様のゲル化・乾燥処理

実施例 17

テトロン製不織布(商品名E8010 日本バイリーン株式会社製)30mm×30mmに香料としてアネットール(バラメトキシプロペニルベンゼン、半井化学薬品株式会社製)1.5gを浸透させ、これをポリエステルフィルム上に置き、不織布の上に実施例15で得られたベクチン質のフィルム35mm×35mmを乗せ、周辺部を粘着テープで封じ、放出するアネットールをガスクロで測定した。

実施例 18

実施例17のアネットールのかわりにアネットール1.5gにイソブロピルアルコール0.3gを溶解させた溶液を用い、実施例17と同様の方法で試験した結果は、表8の通りである。

実施例 19

実施例17のアネットールを含浸させた不織布の代りに、アネットール1.5gを含む4%のベクチン酸ソーダ水溶液を塩化カルシウムでゲル化させ、厚さ3mm、面積30mm×30mmにしたゲル体を用

を施して得たフィルムに、実施例15と同様の試験を行つた結果は、表7に示す通りである。

表 7

	水 (g)	ベクチン酸 ソーダ (g)	粉 末 パル プ (g)	ゲルの 厚 み (mm)	フィルム の厚 み (mm)	グリニオール 注10 の放出濃度 (ppm)
実施例 15	97	3	—	4	0.8	1日後 17
						7 " 12
						30 " 9
16	97	3	3	4	1.6	1日後 28
						7 " 22
						30 " 16

注10 グリニオールの放出濃度は60mm×40mmのベクチンフィルムにグリニオールを含浸させたものを2ℓのビーカーに入れ上部をアルミホイルで密閉し20°C1時間放置した後内部ガス3ccを取りガスクロで測定したもの。

い、実施例17と同様の試験を行つた結果は、表8の通りである。

実施例 20

実施例17のベクチン質フィルムのかわりに実施例16で得られたパルプを50%含有するベクチンフィルムで実施例17と同様の試験を行つた結果は、表8に示す通りである。

表 8

	徐放体組成				放出試験結果	
	香料の 保持体	被 覆 物 (ベクチン フィルム)	アネ トール (g)	イソブロピル アルコール (g)	注11 アネットール (ppm)	
実施例 17	テトロン 不織布 30mm×30mm	ベクチン フィルム 35mm×35mm	1.5	—	1日後 12	
					7 " 8	
					30 " 4	
18	"	"	"	0.3	1 " 21	
					7 " 16	
					30 " 11	
19	ベクチングル体 厚 3mm 30mm×30mm	"	"	—	1 " 18	
					7 " 12	
					30 " 8	
20	"	50%パルプ 含有ベクチン フィルム 35mm×35mm	"	—	1 " 20	
					7 " 13	
					30 " 8	

注11 放出速度は実施例15と同様にしてガスクロで測定した。

実施例 21

実施例1で得られたベクチン酸ソーダの4%水溶液2gにアスコルビン酸ナトリウム(ビタミンCナトリウム、半井化学薬品株式会社製)0.1gを加え、搅拌後、実施例1-6で得られたフィルムから作つた封筒状の袋30mm×30mmに入れ、周辺部をウレタン系接着剤(商品名 デスマコール176、住友バイエル株式会社製)で密封し、1週間経過後200ccの水の入つたビーカーに5時間浸漬し溶出してくるアスコルビン酸を定量した。その後5時間の浸漬溶出テストを繰り返し経時変化を調べた。

実施例 22

実施例21のアスコルビン酸ナトリウムのかわりに甘味剤に用いられるステビオサイド(マルミロン50、丸善化成株式会社製)0.1gを用い、同様の試験を行つた結果は、表9に示す通りである。

表 9

	徐放体組成		抽出量(200cc×4回)			
	内容物	被覆物	1回目 (mg)	2回目 (mg)	3回目 (mg)	4回目 (mg)
実施例 21	ベクチン酸ソーダ 4% アスコルビン酸 ソーダ 4.8% 水溶液 2.1g	ベクチン フィルム	7	5	4	4
22	ベクチン酸ソーダ 4% ステビオサイド 4.8% 水溶液 2.1g	50% バグ含有 ベクチン フィルム	8	5	5	4

特許出願人

財団法人 生産開発科学研究所